

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-085782

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl.

C09K 5/00  
C09K 3/00  
C10M169/04  
// (C10M169/04  
C10M105:14  
C10M125:20  
C10M125:26  
C10M125:10  
C10M129:42  
C10M129:50  
C10M135:36 )  
C10N 10:02  
C10N 30:08  
C10N 40:00

(21)Application number : 06-246746

(71)Applicant : NIPPON CHEM KOGYO KK

(22)Date of filing : 16.09.1994

(72)Inventor : WATANABE HISANORI  
SUGIYAMA SATOSHI

## (54) ANTIFREEZE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antifreeze composition that is inexpensive and excellent in corrosion suppression action.

CONSTITUTION: An antifreeze composition whose major component is ethylene glycol, propylene glycol, or diethylene glycol, or a mixture of these contains 1) 0.5 to 5wt.% dodecanedioic acid or its sodium salt or potassium salt, 0.1 to 6wt.% p-tert-butylbenzoic acid or its sodium salt or potassium salt, and 0.05 to 1.0wt.% triazoles and 2) at least one selected from the group consisting of silicates, molybdates, nitrates, benzoates, and thiazole salts, and is free from 3) amine salts, phosphates, borates, and nitrites. Therefore, the antifreeze composition is excellent in an ability of suppressing corrosion of metals that are used for internal combustion engines and has an excellent corrosion suppressing power with the added amount of the dodecanedioic acid decreased in comparison with the case where dodecanedioic acid alone is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 8 5 7 8 2

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 5/00	Z			
	F			
	3/00	1 0 2		
C 1 0 M 169/04				
/( C 1 0 M 169/04				
審査請求	未請求	請求項の数 2	F D	(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-246746

(22)出願日 平成6年(1994)9月16日

(71)出願人 591125289

日本ケミカル工業株式会社  
静岡県清水市吉川813

(72)発明者 渡辺 久記

静岡県清水市吉川813番地 日本ケミカル  
工業株式会社内

(72)発明者 杉山 智

静岡県清水市吉川813番地 日本ケミカル  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 竹内 澄夫 (外1名)

(54)【発明の名称】不凍液組成物

(57)【要約】

【目的】安価で、優れた腐食抑制作用をもつ不凍液組成物を提供する

【構成】エチレングリコール、プロピレングリコール、もしくはジエチレングリコール、またはそれらの混合物を主成分とする不凍液組成物であって、1) ドデカン二酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩を0.5から5wt%と、p-tertブチル安息香酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩を0.1から6wt%と、トリアゾール類を0.05から1.0wt%とを含有し、さらに2) ケイ酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、安息香酸塩、チアゾール塩からなる群の内少なくとも一つを含有し、3) アミン塩、リン酸塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩を含有しないことを特徴とする不凍液組成物。

【効果】内燃機関に使用される金属の腐食抑制力に優れ、かつドデカン二酸を単独で使用するよりも、少ない添加量で優れた腐食抑制力を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】エチレングリコール、プロピレングリコール、もしくはジエチレングリコール、またはこれらの混合物を主成分とする不凍液組成物であって、

1) ドデカン二酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩の内の一種以上を 0.5 から 5 wt % と、  
p-tert ブチル安息香酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩の内の一種以上を 0.1 から 6 wt % と、

トリアゾール類を 0.05 から 1.0 wt % とを含有し、さらに

2) ケイ酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、安息香酸塩、チアゾール塩からなる群の内少なくとも一つを含有し、  
3) アミン塩、リン酸塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩を含有しないこと、を特徴とする不凍液組成物。

【請求項 2】前記トリアゾール類は、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールまたはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の不凍液組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主に自動車エンジンなどの内燃機関の冷却液に使用される不凍液組成物に関し、特に冷却系を構成する金属の腐食防止機能を有する不凍液組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車エンジンのような内燃機関の冷却系には、アルミニウムやアルミニウム合金、鋳鉄、鋼鉄、黄銅、はんだ、銅などが用いられ、その系内を冷却媒体である不凍液組成物が流れる。

【0003】その不凍液組成物は、従来からアルコール類やグリコール類が凝固点を降下させる成分として使用されている。アルコール類やグリコール類は、腐食抑制作用がないばかりでなく、実際の使用において酸素などにより酸化され、その酸化物が冷却系内の上記構成金属を腐食する。そのために、種々の腐食抑制剤が添加されている。

【0004】一般に使用される腐食抑制剤としては、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、トリエタノールアミン塩やメルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩があり、これらの中から適宜選定し、腐食の抑制を行っている。

【0005】しかし、これら腐食抑制剤のいくつかは、以下の問題があり、その使用が好ましくない。

【0006】例えば、リン酸塩は優れた pH 緩衝剤であり、鉄やアルミニウム系金属に対し腐食抑制剤となるが、リン酸塩を含む水が河川、海水に流れ込むと、富栄養化して、生息している生物に悪影響を及ぼし、環境悪化が問題となっている今日、その使用が著しく限定され

る。

【0007】また、トリエタノールアミン塩も鉄、アルミニウム金属に対し優れた腐食抑制剤となっているが、亜硝酸と共存した場合、反応して発癌性を有するという問題があった。ホウ酸塩もまた優れた緩衝剤である一方で、アルミニウム系金属を腐食するという問題があり、アルミニウム系金属が多用化されてきている近年の内燃機関に対して使用できない。

【0008】このような問題を解決するために、少なくとも 7 個以上の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸塩 2 種を併用する不凍液が開発され、これはアルミニウム系金属の腐食に有効なものである（特開平 2-182782 号）。さらに、他の脂肪族ジカルボン酸よりも高い腐食抑制作用を有するドデカン二酸を含む不凍液組成物が開発され（特開昭 63-190184 号を参照）、鉄、アルミニウム系金属の腐食の抑制がはかられた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ドデカン二酸は高価であり、これを含む不凍液も高価となり、その使用が限定されていた。

【0010】そこで、本願発明の目的は、ドデカン二酸を含むが、安価で、優れた腐食抑制作用をもつ不凍液組成物を提供することである。

【0011】さらに、本願発明の他の目的は、ドデカン二酸を単独で使用するよりより優れた腐食抑制作用をもつ上記不凍液組成物を提供することである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本願発明は、エチレングリコール、プロピレングリコール、もしくはジエチレングリコール、またはこれらの混合物を主成分とする不凍液組成物であって、1) ドデカン二酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩の内の一種以上を 0.5 から 5 wt % と、p-tert ブチル安息香酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩の内の一種以上を 0.1 から 6 wt % と、トリアゾール類を 0.05 から 1.0 wt % とを含有し、さらに 2) ケイ酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、安息香酸塩、チアゾール塩からなる群の内少なくとも一つを含有し、3) アミン塩、リン酸塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩を含有しないこと、を特徴とする。

【0013】ドデカン二酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩の内の少なくとも一種の添加量を 0.5 から 4 wt % としたのは、0.5 wt % 未満の添加量では十分な防食性を得ることができず、また 5 wt % を越えて添加しても腐食抑制効果が上がらず、経済的でないからである。同様の理由で、p-tert ブチル安息香酸、そのナトリウム塩、カリウム塩の添加量、トリアゾール類の添加量を上記の範囲としている。

## 【0014】

【作用】本発明の組成物の主成分のエチレングリコー

ル、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、またはこれらの混合物は冷却水の凍結温度を低下させる作用を有し、その中に含有するドデカン二酸とp-tertブチル安息香酸は、鉄、アルミニウム系金属の腐食を抑制する。また、トリアゾール類は、銅、アルミニウム系金属の腐食を抑制する。

【0015】ケイ酸塩あるいは硝酸塩の添加によりアルミニウム系金属の腐食抑制能力がさらに向上し、モリブデン酸塩あるいは安息香酸の添加により鉄、アルミニウム系金属の腐食抑制能力がさらに向上する。このとき、10 添加量分だけ、同じ抑制効果を保ちつつ、ドデカン二酸およびp-tertブチル安息香酸の添加量をおさえることもできる。

【0016】また、チアゾール類を添加することにより、銅系金属、はんだの腐食抑制能力がさらに向上する。

【0017】前記したように、不凍液組成物にドデカン二酸を利用することは知られているものの、本願発明者は、ドデカン二酸を単独で使用するよりも、p-tertブチル安息香酸とを併用することで、それぞれから得\*20

表 1

		実施例			
		1	2	3	4
不凍液中の成分及び添加量 wt %	ドデカン二酸	1.7	1.4	1.0	1.7
	p-tertブチル安息香酸	0.3	0.6	1.0	0.3
	ベンゾトリアゾール	0.3	0.3	0.3	0.3
	メタケイ酸ソーダ (9水塩)	-	-	-	0.3
	硝酸ソーダ	0.3	0.3	0.3	0.3
	水酸化カリウム (50%純水溶液)	*	*	*	*
	エチレングリコール	残分	残分	残分	残分
	pH (30vol%希釈時)	7.8	7.8	7.8	7.8

\*：上記不凍液の30vol%希釈液を表中に記したpHに設定するのに必要な量

【0022】比較例1乃至6の構成を表2に示す。比較例1および2は、ドデカン二酸、ベンゾトリアゾール、硝酸ソーダ、水酸化カリウム、エチレングリコールから構成され、比較例3および4は、p-tertブチル安息香酸、ベンゾトリアゾール、硝酸ソーダ、水酸化ナトリウム、エチレングリコールから構成され、比較例5お

\*られる腐食抑制作用以上の優れた抑制作用を得ることを見だし、同時に併用することで、高価なドデカン二酸の量を減らすことができること見いだしたのである。

【0018】

【実施例】以下、実施例および比較例により具体的に説明するが、本願発明の冷却液組成物は、通常20から60vol%に希釈されて使用される。

【0019】なお、以下表において実施例を説明するが、これにより、本発明の組成物が限定されることはない。また以下にいう%は特に定義しない限りwt%を意味する。

【0020】本願発明にしたがった実施例1乃至6の構成を表1に示す。実施例1から3は、ドデカン二酸、p-tertブチル安息香酸、ベンゾトリアゾール、硝酸ソーダ、水酸化カリウム、エチレングリコールより構成されるが、実施例4はさらにメタケイ酸ソーダを含む。なお、本願発明の不凍液組成物に、さらに消泡剤、着色剤などを含めることができる。

【0021】

【表1】

よび6は、p-tertブチル安息香酸、アゼライン酸、ベンゾトリアゾール、硝酸ソーダ、水酸化ナトリウム、エチレングリコールから構成される。

【0023】

【表2】

表 2

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
不凍液中の成分及び添加量 wt %	ドデカン二酸	2.0	4.0	-	-	-	-
	p-tertブチル安息香酸	-	-	2.0	4.0	0.4	0.6
	アゼライン酸	-	-	-	-	0.9	1.4
	ベンゾトリアゾール	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	兩酸ソーダ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水酸化カリウム (50%純水溶液)	*	*	*	*	*	*
	エチレングリコール	残分	残分	残分	残分	残分	残分
	pH (30vol%希釈時)	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8

\* : 上記不凍液の30vol%希釈液を表中に記したpHに設定するのに必要な量

【0024】これらの実施例1乃至4および比較例1乃至6についてJIS K2234金属腐食性試験に基づく試験を行った。試験終了後の試験片の質量変化および外観\*

表 3

		JIS K2234 2種規定値	実施例			
			1	2	3	4
試験片の質量変化 mg / cm <sup>2</sup>	7#ニッケル物	±0.30	-0.08	-0.05	-0.06	-0.02
	鋳鉄	±0.30	-0.03	-0.01	-0.04	-0.03
	銅	±0.15	-0.05	-0.04	-0.04	-0.01
	黄銅	±0.15	-0.01	-0.02	-0.05	-0.03
	はんだ	±0.30	-0.03	-0.05	-0.01	-0.06
	鋼	±0.15	-0.02	-0.01	0.00	-0.07
試験後のpH			7.8	7.9	7.8	7.8
試験後の試験片および液の外観			異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【0026】

【表4】

表 4

		JIS K2234 2種規定値	比較例					
			1	2	3	4	5	6
試験片の質量変化率 mg/cm <sup>2</sup>	アルミニウム鋳物	±0.30	-0.56	-0.24	-0.81	-0.14	-9.62	-0.96
	鋳鉄	±0.30	0.00	0.03	0.01	-0.02	-0.11	-0.02
	鋼	±0.15	-0.11	0.03	0.01	-0.10	-0.07	-0.05
	黄銅	±0.15	-0.03	-0.05	-0.02	-0.03	-0.03	-0.02
	はんだ	±0.30	-0.12	-0.06	-0.22	-0.10	-0.08	-0.07
	銅	±0.15	-0.04	-0.01	-0.05	-0.02	-0.01	-0.03
試験後のpH			7.2	7.5	8.2	7.7	8.5	8.1
試験後の試験片および液の外観			アルミ腐食	アルミ腐食	アルミ腐食	アルミ腐食	アルミ腐食	アルミ腐食

【0027】表3に示すように、実施例1から4は、アルミニウム鋳物、鋳鉄、鋼、黄銅、はんだ、銅のいずれの金属に対しても優れた防食性能をもっている。

【0028】また、表4に示すように、アルミニウム鋳物に関し、ドデカン二酸、p-tertブチル安息香酸はその含有量が増加すると、その腐食抑制作用は高まるものであり、したがって、それらの量を減らすと腐食抑制作用は減少することが予想される。

【0029】しかし、表3と表4とを比較すると明らかに、ドデカン二酸とp-tertブチル安息香酸とを併存させたとき、それぞれの含有量が減少したにも拘わらず、ドデカン二酸またはp-tertブチル安息香酸単独のものよりもドデカン二酸およびp-tertブチル安息香酸の両方を含むものの方が優れた腐食抑制作用をもつことがわかる。

【0030】欧州特許第242900号明細書には、芳香族 \*

20 \*酸、好ましくはp-tertブチル安息香酸とアゼライン酸とを含む不凍液が開示され、その中で腐食抑制性能が優れていると説明されている。しかし、比較例5、6と実施例1から4との比較例から明らかなように、そのような事実は確認されず、ドデカン二酸とp-tertブチル安息香酸の併用の方が優れていることがわかった。

【0031】

【効果】本発明の不凍液組成物により、以下の効果が得られる。

【0032】内燃機関に使用される金属の腐食抑制力に優れ、かつドデカン二酸を単独で使用するよりも、少ない添加量で優れた腐食抑制力を有するために、安価なものを提供できる。

【0033】また、アミン、リン酸塩、亜硝酸塩を含有していないため、発癌性物質であるニトロソアミンの生成や、河川水などの富栄養化により公害の心配もない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C10M 105:14

125:20

125:26

125:10

129:42

129:50

135:36)

C10N 10:02

30:08

40:00

Z